

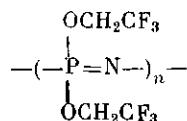
УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-бис-(трифторэтоокси)ФОСФАЗЕНА

Васильева Н. В., Куличихин В. Г., Голова Л. К.,
Тур Д. Р., Виноградова С. В., Папков С. П.

Исследовали вязкостные и высокозластические свойства растворов поли-бис-(трифторэтоокси)фосфазена с $M=1,2 \cdot 10^7$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,06$ в различных растворителях в диапазонах концентрации 0,1–23% и температуры –10–+95°. Характерные изменения реологических свойств при пороговых значениях концентраций и температур объясняются с позиций конформационных изменений молекуллярных образований и возможности формирования редкой сетки в результате процесса локальной кристаллизации.

Поли-бис-(трифторэтоокси)фосфазен (ПФ) относится к классу полимеров, имеющих основную цепь неорганической природы



Особенности химического строения этого полимера обусловливают необычные структурно-физические характеристики, что в свою очередь обеспечивает разнообразие его свойств: негорючесть эластичность при низких температурах, устойчивость к биодеструкции, высокую тромборезистентность и т. д. [1]. В последние годы проводится исследование структуры ПФ [2, 3], в частности структуры мезофазного состояния, и его термодинамических свойств [4]. Что касается реологических свойств, в этой области особое внимание уделялось мезофазе в расплавах ПФ [3–5], тогда как реологическое поведение концентрированных растворов ПФ, играющих важную роль в процессах переработки, изучено недостаточно.

В имеющихся работах обычно рассматриваются вязкостные свойства растворов гомо- и сополифосфазенов иного, нежели изученных в данной работе, строения, отличающихся к тому же композиционной неоднородностью и высокой полидисперсностью. Основное внимание в них уделялось фракционированию полимеров и анализу гидродинамических характеристик разбавленных растворов [6, 7]. Переход к концентрированным растворам сразу же позволил выявить некоторые удивительные особенности их поведения, в частности существенное влияние условий получения, а значит ММР, и блочности строения на реологические свойства концентрированных растворов, невыполнимость уравнения Кокса – Мерца при сопоставлении данных статических и динамических экспериментов, необычный характер взаимодействий полимер – полимер и их необычная эволюция при изменении концентрации, приводящие к представлениям о приближении реологического состояния растворов фторалюксифосфазеновых сополимеров к области плато высокозластичности и т. д. [8].

В настоящей работе изучены реологические свойства растворов ПФ, полученных замещением атомов хлора в линейном полидихлорфосфазене с узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,4$) [9] на трифторэтооксигруппы [10].

Исследуемый ПФ обладает высокой химической однородностью (остаточное содержание звеньев $\text{PCl}_2=\text{N}- < 0,03$ мол.%). Характеристическая вязкость ПФ

$[\eta]_{\text{ТГФ}}^{25^\circ} = 2,45 \text{ дл/г}$; ММ, рассчитанная по уравнению $[\eta]_{\text{ТГФ}} = 1,55 \cdot 10^{-6} \cdot M^{0.88}$ [11], $M_n = 1,2 \cdot 10^7$. В качестве растворителей использовали ацетон, этиловый эфир уксусной кислоты (ЭА) и ДМАА. Интервал изученных концентраций 0,1—23%, диапазон температур $-10 - +95^\circ$.

Для измерения вязкости η разбавленных растворов ($c < 1\%$) использовали вискозиметр Хенпльера и капиллярный вискозиметр Уббелоде. В случае, когда требовалось исследовать поведение концентрированных растворов ($c \geq 15\%$) во времени и при температурах выше температуры кипения растворителя, вязкость измеряли по падению стального шарика в запаянной цилиндрической ампуле. Вязкостные свойства растворов с $c > 1\%$ исследовали с помощью ротационных вискозиметров «Реотест-2» или ВПН-1 с рабочими узлами цилиндр — цилиндр при напряжениях сдвига $\tau = -1 - 10^3 \text{ Па}$. Вискозиметр ВПН-1 использовали также для исследования эффекта упругого восстановления, характеризуемого обратимой деформацией γ_e .

При исследовании вязкостных свойств разбавленных растворов ПФ во всех растворителях была отмечена их аномально низкая вязкость, что свидетельствует о чрезвычайно низком гидродинамическом сопротивлении макромолекул в потоке.

Несколько необычны для ПФ и зависимости приведенной вязкости от концентрации, характеризуемые низким наклоном, а, следовательно, и малыми значениями констант Хаггинса (0,15—0,35). Значения характеристической вязкости для ацетона, ЭА и ДМАА, равные соответственно 4,1; 3,42 и 2,52 дл/г, свидетельствуют об ухудшении термодинамического качества в ряду использованных растворителей. Хотя характер изменения $[\eta]$ при изменении качества растворителя и закономерен, тем не менее обращают на себя внимание слишком малые по сравнению с гибкоцепными полимерами близкой ММ значения абсолютных величин $[\eta]$. Так, при $M = 1,2 \cdot 10^7$ $[\eta]$ для ПС в толуоле составляет 13,60 дл/г ($[\eta] = 2,89 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$ [12]), в декалине 34,5 дл/г ($[\eta] = 7,26 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.53}$ [12]), а $[\eta]$ полибутилметакрилата в МЭК 9,00 дл/г ($[\eta] = 0,61 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.73}$ [13]). Столь нетипичные для сверхвысокомолекулярных полимеров значения $[\eta]$ для ПФ еще раз свидетельствуют о необычности поведения системы изолированных макромолекул ПФ в гидродинамическом поле.

Аналогичная ситуация складывается и для эффективной вязкости растворов в широкой области концентраций. На рис. 1 представлены зависимости вязкости η растворов ПФ в ЭА от напряжения сдвига τ . На кривых течения можно выделить три концентрационные области: I — 0,5—1,0% (растворы ведут себя как newtonовские жидкости), II — 3—10% (растворы проявляют слабо выраженные неnewtonовские эффекты) и III — 15—23% (растворы проявляют существенно нелинейное поведение). Для концентрированных растворов на кривых течения практически исчезает область newtonовского течения. Трудности с достижением области наибольшей newtonовской вязкости, по-видимому, обусловлены существованием развитой системы межмолекулярных контактов. Особенно ярко эффект снижения вязкости при увеличении τ проявляется при переходе к концентрированным растворам ($c \geq 15\%$).

Растворы ПФ в ДМАА (рис. 2) также характеризуются невысокими абсолютными значениями вязкости и ярко проявляющейся зависимостью неnewtonовского поведения не только от концентрации, но и от температуры. Учитывая то, что ДМАА в отличие от ЭА — не легколетучий растворитель, вязкостные свойства растворов ПФ в ДМАА исследовали в диапазоне 10—95°. При 95° 3%-ный раствор ПФ в ДМАА является newtonовской жидкостью, вязкость которой постоянна при всех исследованных τ . Увеличение концентрации полимера и снижение температуры раствора приводят к проявлению зависимости η от τ . Представленные данные могут косвенно свидетельствовать о существовании для растворов ПФ верхней критической температуры смешения (в случае аморфного равновесия) или линии ликвидуса (в случае кристаллического расслоения), поскольку с повышением температуры реологическое поведение растворов все более приближается к линейному, т. е. типичному для неструктурированных систем. Наряду с этим можно полагать, что 3%-ные растворы находятся в непосредственной близости от фазовой границы.

При исследовании температурной зависимости вязкости растворов ПФ

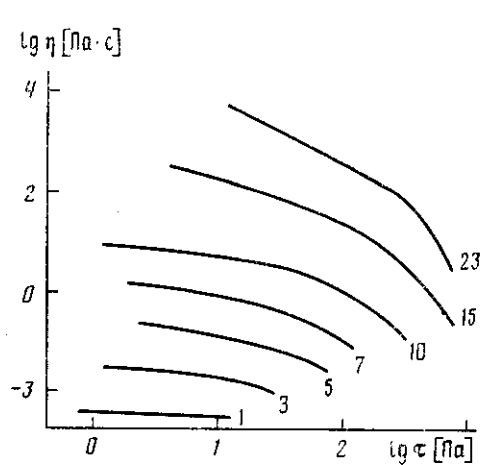


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для растворов ПФ в ЭА при 20°. Цифры у кривых означают концентрацию ПФ в вес. %

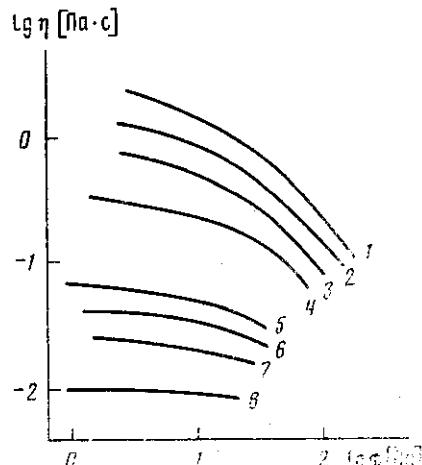


Рис. 2

Рис. 2. Кривые течения 7 (1–4) и 3%-ных растворов ПФ в ДМАА (5–8) при 10 (1, 5), 30 (2, 6), 60 (3, 7) и 95° (4, 8)

в ЭА для расширения температурного диапазона вязкость измеряли по времени падения стального шарика в цилиндрической запаянной ампуле. Таким образом была измерена вязкость растворов при -10° и при $T > T_{\text{кип}}$ ЭА. Анализ этих данных позволил определить значения энергии активации вязкого течения E в достаточно широком интервале температур. Они оказались равными 5 кДж/моль для растворов с $c < 3\text{--}5\%$ и 17–20 кДж/моль – для растворов с $c > 3\text{--}5\%$ (рис. 3). Столь малые значения E при $c < 5\%$ характерны скорее для низкомолекулярных жидкостей, чем для полимеров, даже с учетом высокой гибкости цепи и слабого межмолекулярного притяжения. Однако E высококонцентрированных растворов по своему абсолютному значению в 4 раза выше E разбавленных растворов, что свидетельствует об изменении механизма течения концентрированных растворов ПФ по сравнению с разбавленными. В этой связи концентрация 5% носит пороговый характер. Величины E для растворов ПФ в ДМАА в исследуемом концентрационном интервале примерно такие же, как и в случае ЭА, т. е. специфики влияния растворителя на температурный коэффициент вязкости не обнаружено.

Концентрационную зависимость вязкости растворов ПФ в ЭА, представленную в логарифмических координатах на рис. 4, можно аппроксимировать тремя линейными участками с различными углами наклона, каждому из которых соответствует различное гидродинамическое поведение системы полимер – растворитель. Такое представление выявляет две области изменения показателя степени β в степенной зависимости вязкости от концентрации $\eta \sim c^\beta$. Первый излом наблюдается при $c = 0,4\text{--}0,5\%$ (более явно он виден из рис. 4, а, на котором концентрационная зависимость приведена в координатах $\eta_{\text{уд}}/c - c$). Второй излом находится в интервале концентраций 3,5–7%.

Рассмотрим более подробно три линейные участка концентрационной зависимости вязкости. Первый из них описывается формулой $\eta \sim c^{0,4}$ и по смыслу соответствует разбавленным растворам ПФ. Заметим, что столь низкой величины показателя степени для области разбавленных растворов ранее практически не встречалось. Общепринято, что в растворах полимеров существует концентрация $c_{\text{кр}}$, отвечающая перекрыванию клубков (другими словами, образованию непрерывной сетки зацеплений), ниже которой $\eta \sim c^{1-2}$, а выше – $\eta \sim c^{3-6}$ [14, 15] (в приводимые границы показателей степени попадают и гибкоцепные, и жесткоцепные полимеры). В этой связи первая критическая концентрация $c_{\text{кр}}' = 0,5\%$ не очень

Рис. 3. Зависимость энергии активации течения от концентрации растворов ПФ в ЭА

Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости растворов ПФ в ЭА при 20°. Область низких концентраций представлена в верхней части рисунка

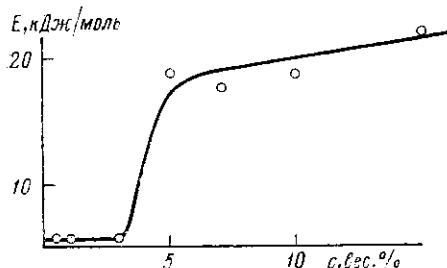


Рис. 3

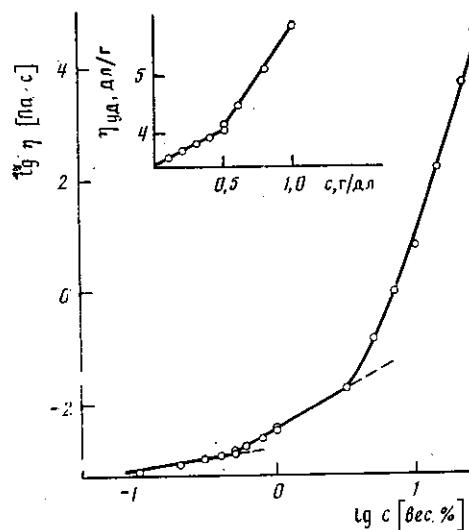


Рис. 4

понятна, поскольку она разделяет области с невысокими темпами роста гидродинамического взаимодействия по мере повышения концентрации. Если принять все-таки, что именно она отвечает переходу от изолированных к взаимопроникаемым клубкам, необходимо найти причину, приведшую к резкому уменьшению (в 4–5 раз) величин β по сравнению с универсальными величинами для различных классов полимеров.

Проанализируем альтернативную гипотезу, состоящую в том, что эффекту перекрывания отвечает вторая критическая концентрация ($c_{kp}'' \sim 5\%$), а при первой происходит изменение конформаций макромолекул. Но тогда возникает вопрос уже о причинах столь высоких значений β при $c > c_{kp}'' (\sim 8)$. Ранее близкие значения были получены лишь для сернокислотных растворов ароматических сополиамидов [16] в совершенно особой области концентраций, прилегающей к переходу в жидкокристаллическое состояние. В этой области существены гомо- и гетерофазные флуктуации. Во всех других случаях значения β не превышали шести.

Следует отметить, что при $c > c_{kp}''$ изменяются и оптические свойства, и высокоэластичность растворов ПФ. Что касается оптических характеристик, их изменения состоят в появлении слабой мутности растворов, легко регистрируемой визуально. Что касается упругости, то изменение состоит в возможности измерения в растворах с $c > c_{kp}''$ обратимых деформаций. На рис. 5 приведены зависимости $\gamma_e(\tau)$ для 9, 12 и 15%-ных растворов ПФ в ЭА. Считая пределом чувствительности прибора ВПН относительно γ_e величину 0,2, можно видеть, что при $c \ll 9\%$ трудно ожидать проявления заметной упругости. В то же время расчет первой разности нормальных напряжений N_1 с использованием соотношения Лоджа $N_1 = -2\gamma_e\tau$ и анализ зависимости $N_1(\gamma)$ позволяют считать, что концентрированные растворы ПФ при малых γ находятся скорее в линейной области ($N_1 \sim \gamma^2$), нежели в области плато, как утверждается в работе [8] для растворов родственного полифосфата. Нелинейность реологического поведения по вязкости и линейность по упругим характеристикам являются еще одной особенностью поведения исследованных растворов ПФ.

Таким образом, при c_{kp}'' резко изменяются физико-химические свойства и структурные характеристики растворов ПФ. Аналогичным образом ведут себя и растворы ПФ в ДМАА. Различия в абсолютных значениях вязкости тех и других растворов порождаются естественными причинами, а именно разницей в термодинамическом качестве растворителей и их вязкостей. Учет этих причин путем нормирования удельной вязкости по произведению $c[\eta]$ и использование в качестве концентрационного фактора произведения $K_m c[\eta]$ [14] (K_m – константа Мартина) позволяют привести данные по концентрационной зависимости вязкости растворов

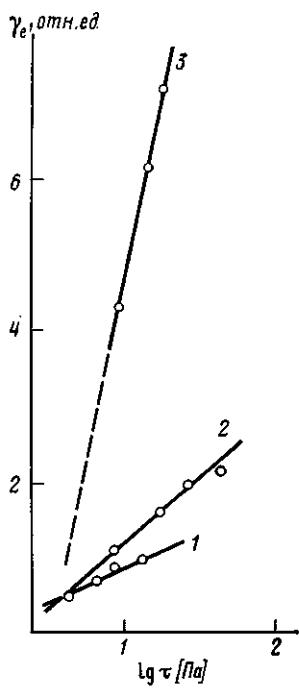


Рис. 5

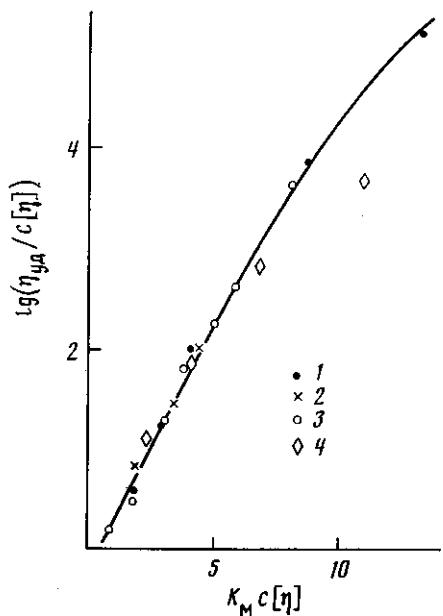


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости упругой деформации от напряжения сдвига для 9 (1), 12 (2) и 15%-ных растворов ПФ в ЭА (3)

Рис. 6. Обобщенная концентрационная зависимость вязкости растворов ПФ в ЭА (1) и ДМАА (2), а также растворов полифтораллоксифосфазена (3) и полиарилоксифосфазена (4) в ТГФ (по работе [8])

ПФ в ЭА и ДМАА к единой кривой (рис. 6). Речь идет не только о разбавленных, но и о концентрированных растворах, т. е. в условиях $c > c_{kp}$. На обобщенную кривую удовлетворительно ложатся экспериментальные точки и для растворов полифтораллоксифосфазена в ТГФ, в то время как для полиарилоксифосфазенового сополимера при высоких концентрациях существенны отличия от обобщенной зависимости (экспериментальные данные для этих полимеров взяты из работы [8]). Такие отличия, по-видимому, естественны и связаны с иной химической структурой обрамления полифосфазеновой основной цепи. В частности, последний сополимер не содержит атомов фтора. Концентрационное приведение для столь разнородных систем должно осуществляться с учетом различий в критических концентрациях [15].

Для ответа на вопрос о правомочности той или иной гипотезы, объясняющей резкое изменение вязкостных свойств растворов ПФ по шкале c , проведем расчет критической концентрации c^* , отвечающей возникновению в растворах системы межмакромолекулярных контактов. Для этого воспользуемся подходом, изложенным в работе [17], согласно которому c^* связана с объемом клубков, отнесенных к единице ММ ($\langle S^2 \rangle^{1/2} / M$)

$$c^* = \frac{AM}{N_A \langle S^2 \rangle^{1/2}},$$

где N_A — число Авогадро, $\langle S^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярного клубка, A — постоянная, зависящая от способа упаковки эквивалентных сфер с радиусом R и плотности полимера. Для случая гексагональной упаковки $R=0,735\langle S^2 \rangle^{1/2}$, а $A=0,154$ (плотность ПФ равна 1,7 г/см³). На основании данных работы [18] можно считать, что в разбавленных растворах макромолекулы ПФ существуют в виде изолированных сферических частиц со средним диаметром (для $M \sim 10^7$), равным

600 Å. Близкие значения $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ приводятся в литературе для полихлорфеноксифосфазена [6, 7]. Учитывая то обстоятельство, что синтезированный полимер практически монодисперсен, можно принять, что $R=300$ Å. Тогда $c^* \approx 4,6\%$, что достаточно близко к c_{kp}'' , т. е. ко второй критической концентрации, определенной по концентрационной зависимости вязкости (рис. 3).

Для растворов ПФ к аналогичному результату можно прийти и из более простых соображений, исходящих из специфики поведения полифосфазенных молекул в растворе, а именно: притяжение между цепями незначительно из-за наличия в каждом звене шести электроотрицательных атомов фтора, что подтверждается малыми значениями энергии активации течения; макромолекулы в разбавленном растворе представляют собой однородные сферы. В этом случае возникает возможность оценить расстояние между центрами соседних сфер при концентрациях c_{kp}' и c_{kp}'' . Не принимая во внимание характера упаковки макромолекул в системе,

можно рассчитать это расстояние по формуле $l = \sqrt[3]{\frac{1}{n}}$ [19], где n – количество сфер в 1 см³ раствора, определяемое как $n = \frac{N_A c_{kp}}{M \cdot 100}$. Подставляя соответствующие значения в формулу, получаем при c_{kp}'' $l \approx 600 - 800$ Å, а при c_{kp}' $l \approx 1500$ Å, т. е. обратным путем пришли к такому же результату, как и раньше: клубки контактируют при c_{kp}'' и находятся на расстоянии ~ 5 радиусов (между центрами) при c_{kp}' .

Таким образом, можно предположить, что в области разбавленных растворов ($c < c_{kp}'$) макромолекулы ПФ представляют собой клубки более компактные, чем в случае других гибкоцепных полимеров близкой ММ, и практически не взаимодействующие друг с другом. По этой причине им присущи низкие значения $[\eta]$, констант Хаггинса и Мартина и коэффициента K в уравнении Марка – Куна – Хаувиника.

При превышении c_{kp}' происходит некий конформационный переход, в результате которого размер клубков несколько возрастает (масштаб этого роста невелик, о чем свидетельствует совпадение проведенных выше расчетов с экспериментальными данными), хотя взаимодействие между ними продолжает оставаться низким. Можно представить себе, что даже в случае столкновения клубков ПФ наличие большого числа электроотрицательных атомов фтора может порождать эффект «расталкивания», состоящий в динамическом изменении конформации гибкой цепи, пропускающей через себя соседнюю цепь. В какой-то степени этот эффект имеет место и для перекрывающихся клубков в концентрированных растворах ($c > c_{kp}''$), так как вязкость здесь также невысока. Однако в данных условиях существенно возрастает темп роста вязкости с концентрацией, что в совокупности с обсужденными ранее изменениями оптических и упругих свойств растворов может свидетельствовать о возникновении в них при $c \sim 5-8\%$ непрерывной сетки, но с более прочными, чем для дисперсионных флуктуационных взаимодействий, узлами.

Весьма вероятно, что это узлы кристаллической природы, поскольку вследствие регулярности строения ПФ вообще склонны к кристаллизации, а в условиях растворов фиксация в расположении элементов различных цепей может быть спровоцирована эффектом взаимопроникновения клубков. Ранее явление локальной кристаллизации наблюдалось в растворах ароматического полисульфонамида [20, 21]. Отличием структурообразования растворов ПФ и полисульфонамида является разная степень завершенности процесса кристаллизации. Если в случае ПФ процесс практически останавливается на стадии локальной кристаллизации (вязкость структурированных растворов остается неизменной в течение нескольких месяцев), для полисульфонамида локально кристаллические узлы представляют собой зародыши валовой кристаллизации, и растворы в течение нескольких дней полностью кристаллизуются (затвердевают). Причины этих различий, несомненно, лежат в химической природе сравниваемых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносянц И. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 87.
2. Magill J. H., Petermann J., Rieck U. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 7. P. 570.
3. Куличихин В. Г., Борисенкова Л. К., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 484.
4. Папков В. С., Литвинов В. М., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1423.
5. Шнейдер Н., Деспер К., Бирс Дж. Жидкокристаллический порядок в полимерах/ Под ред. Блюмштейн А. М., 1981. 314 с.
6. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. // Polymer. 1970. V. 11. № 1. P. 3144.
7. Chu B., Gulari C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 445.
8. Но Р. К., Williams M. C. // Polymer Engng Sci. 1981. V. 21. № 4. P. 233.
9. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Павловна С. А., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.
10. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносянц И. И., Лепендинова О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
11. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А., Алиханова Н. О., Тарасов А. И., Дубровицкий В. И. // Пр. Х Междунар. микросимпоз. «Поликонденсационные процессы 85». София, 1986. 152 с.
12. Soltes L., Mikulasova D., Hudec J. // Chem. zvesti. 1981. V. 35. № 4. P. 543.
13. Simionescu C. A., Simionescu B. C., Neamtu J., Joan S. // Polymer. 1987. V. 28. № 1. P. 165.
14. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 438 с.
15. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Коган Е. Г., Волохина А. В. // Хим. волокна. 1978. № 6. С. 26.
16. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Рождественская Т. А., Коган Е. Г., Васильева Н. В., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2537.
17. Berry G. C., Nakayasu H., Fox T. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 11. P. 1825.
18. Тур Д. Р., Белавцева Е. М., Миносянц И. И., Радченко Л. Г., Щетнев Ю. Ф., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. № 4. С. 266.
19. Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 869.
20. Гашинская Н. А., Прозорова Г. Е., Васильева Н. В., Платонов В. А., Браверман Л. П., Диброва А. К., Иовлева М. М., Папков С. П. // Хим. волокна. 1976. № 3. С. 45.
21. Малкин А. Я., Браверман Л. П., Плотникова Е. П., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2596.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
19.X.1987

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН ССР

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY-*bis*-(TRIFLUOROETHOXY) PHOSPHAZENE SOLUTIONS

Vasil'eva N. V., Kulichikhin V. G., Golova L. K., Tur D. R.,
Vinogradova S. V., Papkov S. P.

Summary

The viscosity and rubber-like properties of solutions of poly-*bis*-(trifluoroethoxy)phosphazene having $M=1.2 \cdot 10^7$ and $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.06$ in various solvents in the 0.1–23% concentration and –10–95° temperature ranges have been studied. The characteristic changes of rheological properties at threshold values of concentrations and temperatures are explained from the view-point of conformational changes of molecular formations and possibility of formation of the rare network as a result of local crystallization.